

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36843

(43)公開日 平成10年(1998) 2 月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 17/46			C 0 9 K 17/46	P
17/42			17/42	P
17/48			17/48	P
E 0 2 D 3/12	1 0 1		E 0 2 D 3/12	1 0 1
// C 0 9 K 103:00				

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-213144

(22)出願日 平成8年(1996) 7 月24日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 黒木 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐々 紘造

(54)【発明の名称】 低温下での溶液安定性に優れる土質注入改良剤

(57)【要約】

【課題】 水ガラス／磷酸・グリオキザールからなる長結型の1液型土質安定化剤の問題である、沈殿の発生、ゲル化遅延、注入管や注入ノズルの閉鎖等の現象を解決し、冬場でも現場の作業安定性が優れたグラウト剤を提供すること。

【解決手段】 主剤が特定の珪酸ソーダまたは珪酸ソーダとコロイダルシリカとよりなり、硬化剤が特定量の磷酸とグリオキザールよりなり、さらに尿素もしくは尿素化合物とを含有する土質安定化剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主剤が下記(a)または(b)であり、
(a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.45~4.5の珪酸ソーダを、その SiO_2 と Na_2O の総量で10~50重量%含有してなる水溶液、(b) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が4.5を超えない珪酸ソーダと、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が20~250のコロイダルシリカとを含有し、その混合水溶液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3~50、 SiO_2 と Na_2O の総量が10~50重量%である混合水溶液、

硬化剤が、該硬化剤と主剤とを下記の割合で混合したときに、主剤中の Na_2O の20~50モル%相当分を中和する事が出来る量の燐酸と、5~30モル%相当分を中和する事が出来る量のグリオキザールとを含有させてなる水溶液であって、上記主剤と硬化剤を容積比で(1:0.9)~(0.9:1)の割合で混合してなり、その混合液の総量200リットル当り薬液安定化剤として尿素及びまたは尿素化合物0.1~10kgを含有させてなる低温下での溶液安定性に優れる土質注入改良剤。

【請求項2】 (a)または(b)の珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.0~3.5であることを特徴とする請求項1記載の土質注入改良剤。

【請求項3】 薬液安定化剤がモノメチロール尿素またはジメチロール尿素であることを特徴とする請求項1または2の土質注入改良剤。

【請求項4】 薬液安定化剤が尿素であることを特徴とする請求項1または2の土質注入改良剤。

【請求項5】 主剤と硬化剤の混合割合が容積比で約1:1であって、その混合液の総量200リットル当り薬液安定化剤として尿素1~5kgを含有させてなることを特徴とする請求項4記載の土質注入改良剤。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項記載の土質注入改良剤における硬化剤中の燐酸の酸分の1~50%相当量を燐酸以外の無機酸で置き換えたことを特徴とする土質注入改良剤。

【請求項7】 無機酸が硫酸であることを特徴とする請求項6の土質注入改良剤。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項記載の土質注入改良剤における硬化剤中のグリオキザールの遊離グリコール酸換算の酸分の1~100%相当量を、アルカリ領域で加水分解反応によって遊離酸を放出するグリオキザール以外の水溶性有機単量体で置き換えたことを特徴とする土質注入改良剤。

【請求項9】 水溶性有機単量体が2酢酸エチレンであることを特徴とする請求項8の土質注入改良剤。

【請求項10】 水溶性有機単量体がγ-ブチロラクトンであることを特徴とする請求項8の土質注入改良剤。

【請求項11】 水溶性有機単量体がエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートであることを特徴と

する請求項8の土質注入改良剤。

【請求項12】 硬化剤に、主剤液中の Na_2O の0.01~5モル%相当分を中和することが出来る量の水溶性有機脂肪酸を更に含有させることを特徴とする請求項1~11のいずれか1項記載の土質注入改良剤。

【請求項13】 地盤注入開始前の数分前に主剤または硬化剤のいずれか一方ないし両方に尿素およびまたは尿素化合物を溶解させて後、主剤と硬化剤とを混合均一化させて1液として得られた請求項1~12のいずれか1項記載の土質注入改良剤。

【請求項14】 主剤と硬化剤とを混合直後に必要量の尿素及びまたは尿素化合物を添加溶解させて1液として得られたものである請求項1~12のいずれか1項記載の土質注入改良剤。

【請求項15】 請求項1~12のいずれか1項記載の土質注入改良剤を地盤中に1ショット方式で注入し、浸透・流動・固結させて、土質を強化安定させることを特徴とする土質安定化工法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、珪酸ソーダと燐酸とグリオキザールと尿素もしくは尿素化合物を含有する土質注入改良剤およびそれを用いた土質安定化工法に関する。より詳しくは、珪酸ソーダ水溶液または珪酸ソーダとコロイダルシリカ混合水溶液を主剤とし、人体に対する安全性が高い燐酸とグリオキザールと尿素もしくは尿素化合物を含有する水溶液を硬化剤とする土質注入改良剤およびそれを用いた土質安定化工法に関する。本発明の土質注入改良剤は、冬場のゲルタイムが15分~45分間の任意に調整が可能で、かつ1液土質注入改良剤としたときの冬場の低温下での溶液安定性に優れ、再現性あるゲル化挙動を示し、そのゲル体の圧縮強度が従来の水ガラス系のものに比し高く、省力化が図れるという特徴を有し、経済的な低コスト型の土質注入改良剤である。

【0002】

【従来の技術】従来、トンネル工事、都市土木工事に於ける軟弱地盤の安定化や止水を目的としたグラウト工法に際しては、種々の土質注入改良剤がその地盤の性状に応じて使い分けされている。グラウト工法に於いて使用される土質注入改良剤は、地盤注入薬液やグラウト薬剤とも言われる。これまでに種々の土質注入改良剤とその工法が提案され実用化されているが、いずれに於いてもグラウト剤に対する要求性能は、硬化後の強度、ゲルタイム調整の容易さ、地盤への浸透性、環境への影響等様々であり、コストと機能の両面から種々選択使用されている。現在最も多く用いられているのは珪酸ソーダ(水ガラス)水溶液を主剤とする土質注入改良剤である。

【0003】水ガラス系土質注入改良剤には懸濁型と溶液型の2つがある。このうち、前者の懸濁型において

は、水ガラスの硬化剤成分として、セメント、石灰、スラグ等の水に懸濁する物質が知られている。例えば特開平7-166163号には、モル比が1.5~2.8の範囲にある水ガラスと微粒子スラグを有効成分とする土質注入改良剤が、また特開平1-133965号にはポルトランドセメントを有効成分とする土質注入改良剤が提案されている。一般に懸濁型の土質注入改良剤は総じてその1次粒子径が比較的大きいため地盤への浸透性が不足することが知られており、主流となっていない。

【0004】また後者の溶液型では、水ガラスの硬化剤として硫酸、塩酸、燐酸等の無機酸やその塩類、グリオキザール、エチレンカーボネート等の強アルカリ中で有機酸を徐放する水溶性有機単量体が公知である。特にグリオキザールは安全性が高く、高強度の水ガラス系固結体を与えるとして近年では水ガラスの有機系硬化剤成分の主流になっている。

【0005】また最近では、水ガラスのアルカリ成分溶出を嫌らって酸性水ガラスやコロイダルシリカを主成分とする土質注入改良剤の提案がなされている。例えば水性コロイダルシリカ系土質注入改良剤にあっては、硬化剤として消石灰やポルトランドセメントを使用する方法が特開昭59-66482号に、硬化剤としてスルファミン酸マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩とする方法が特開昭63-168485号等に開示されている。また硬化剤として塩化ナトリウムや硫酸水素ナトリウム等を使用する方法が特開昭59-152985号に、グリオキザール等を使用する方法が特開平2-36156号にそれぞれ開示されており、それぞれ水ガラス系と同様な、懸濁ないし溶液性の電解質を加えて硬化される方法が提案されている。しかしこれまで提案された水性コロイダルシリカ系土質注入改良剤では、ゲル強度が比較的低いという問題を抱えている。

【0006】一方、近年では水ガラス系土質注入改良剤のゲル化時間を20~60分程度とする長結型（ゲルタイムが長いタイプ）の土質注入改良剤が特に重宝されている。長結型の土質注入改良剤の使用によって、薬液注入を必要とする対象軟弱地盤に対し、より均一に地盤浸透固結させることが可能で、従来の瞬結型土質注入改良剤を用いる方法よりも、より一層高度に地盤の高強度化を図れるとされている。

【0007】高強度化と長結型の両方の目的に最適とされる土質注入改良剤としては、例えば特開昭51-4815号等によってアルカリ性水ガラス溶液を主剤とし、硬化剤として燐酸とグリオキザールを併用する技術が公知である。この技術によれば、前記効果と共にさらに薬剤の温度変化によってゲルタイムが影響されにくいとしている。また、特に水ガラスの硬化剤として、ゲル化促進剤として酢酸で代表される第3成分の併用により、より一層効果的になると提案している。この技術の最大の特徴は1ショット注入方式で対応できる点にあり、グラ

ウト注入装置が安価で経済性に富み省力・省エネ型の工法と言える事から使用実績は高い。しかしながら、この技術は以下のような問題がある。

【0008】即ち、該技術に従って調製された土質注入改良剤を冬場1~10℃の低温下で1液とし、1ショット方式で地盤注入を実施する際、その薬液が連続または断続的に攪拌混合された場合や微振動が連続または断続的に加わった場合等には、しばしば比較的短時間の内に系全体が白濁し所定時間内の固結挙動が観察されなくなると同時に、送液やグラウト管を介した地盤注入が全く出来なくなる等の問題が頻繁に発生する。その白濁の原因は本発明者が行なった解析結果では、該薬液中に化学量論的に生成する燐酸塩の過飽和溶解にあり、その過飽和が崩れて燐酸塩水和結晶を析出する挙動であり、この析出物質は分析の結果、燐酸第2ナトリウム水和物結晶や燐酸第3ナトリウム水和物結晶であり、珪酸ナトリウムや珪酸コロイドを該結晶に取込んだ複雑な複塩結晶沈殿となっている事が判明した。

【0009】このように該技術に開示されたグラウト剤は、冬場の注入現場作業下では種々の刺激を複雑に受ける結果、初期の透明溶液が短時間の内に白濁・スラリー溶液と変化し、浸透作業や送液ポンプ注入作業に著しく支障を来す等の数々の現場トラブルを発生していた。より具体的な例としては、例えば3号水ガラス25~35ccと75重量%燐酸1.5~2ccと40重量%グリオキザール1.5~3.5ccとを水で総量を100ccとした1液型土質注入改良剤では、液温が5℃±3℃、線速度で秒速60m程度の刺激を連続または断続で与えたり、または50~2,000Hzの振動を連続または断続的に与えた条件下等では、調製後数分から数十分で上記した難溶性燐酸塩の水和物結晶が析出する現象が再現性良く観察される。析出量はその刺激の程度によって異なるが、時間経過と共により肥大化し、ついにはタンク底部にケーキ物を作る等して、現場注入に供する事が出来ない状態へと変化する。

【0010】結晶の形態は刺激の種類と度合いにより種々に変化するが、その形態の差に関係なく、系全体が懸濁化するため、結果として、地盤浸透性不良や注入ノズルを詰めるなどのトラブルを発生させる。また第3成分として少量の酢酸を含有させた場合においてもこの問題は解決出来ず、その系に多量に酢酸を含有させるとゲル化時間が極端に短縮され、もはや長結型土質注入改良剤としては機能しなくなること確認された。

【0011】特開昭51-4815号等によって開示されている水ガラス/燐酸・グリオキザールからなる長結型の1液型土質注入改良材は、調製時以外は全く振動も攪拌も与えない静置状態下ではたしかにゲルタイムは液温度の変動に際して比較的影響されにくい。しかし実際の多くの地盤改良注入現場では、例えば、連続攪拌槽による稼働、送液ポンプの稼働による振動、薬液の注入圧

調整用バイパスラインの作動による液循環等があり、それらの攪拌・振動因子が複雑に該組成物溶液に作用する為、そのゲル化特性は静置状態下の結果と著しく異なる。すなわち、低温下での取扱現場では、沈殿の発生、ゲル化遅延、注入管や注入ノズルの閉鎖等の現象が見られ、現場不適合の問題がある。すなわち、特開昭51-4815号で示された開示技術等はグラウト剤分野では夏場実績が高い技術であるが、冬場の現場作業安定性とゲル化挙動の不安定性という重要な問題をかかえており、その解決手段が強く求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水ガラス/燐酸・グリオキザールからなる長結型の1液型土質注入改良材の問題である、結晶の析出に伴う沈殿の発生、ゲル化遅延、注入管や注入ノズルの閉鎖等の現象を解決し、冬場でも現場の作業安定性が優れたグラウト剤を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を克服するため鋭意検討した結果、珪酸ソーダ水溶液または珪酸ソーダとコロイダルシリカの混合水溶液のいずれかを主剤成分とし、これに硬化剤成分として燐酸とグリオキザールとを含有させ、その混合液に尿素または尿素化合物を含有させて1液型土質注入改良剤とすることで前記課題を解決できる事を見出し本発明を完成した。

【0014】すなわち本発明は、主剤が下記(a)または(b)であり、(a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.45~4.5の珪酸ソーダを、その SiO_2 と Na_2O の総量で10~50重量%含有してなる水溶液、(b) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が4.5を超えない珪酸ソーダと、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が20~250のコロイダルシリカとを含有し、その混合水溶液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3~50、 SiO_2 と Na_2O の総量が10~50重量%である混合水溶液、硬化剤が、該硬化剤と主剤とを下記の割合で混合したときに、主剤中の Na_2O の20~50モル%相当分を中和する事が出来る量の燐酸と、5~30モル%相当分を中和する事が出来る量のグリオキザールとを含有させてなる水溶液であって、上記主剤と硬化剤を容積比で(1:0.9)~(0.9:1)の割合で混合してなり、その混合液の総量200リットル当り薬液安定化剤として尿素及びまたは尿素化合物0.1~10kgを含有させてなる低温下での溶液安定性に優れる土質注入改良剤である。

【0015】また本発明の土質安定化工法とは、軟弱地盤中に予めセットされたグラウト注入管を介して、前記本発明の土質注入改良剤を、1ショット方式で注入し、浸透・流動・固結させ、土質を強化安定させる方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の主剤の一つである(a)

液における珪酸ソーダは、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.45~4.5であり、好ましくは2.45~4.0、より好ましくは3.0~3.5である。またその珪酸ソーダは、通常、JIS K 1408に規定されている3号珪酸ソーダが好ましく挙げられ、その他、2号珪酸ソーダや4号珪酸ソーダ等であっても、またそれらの混合珪酸ソーダであっても、何等問題なく使用できる。

【0017】(a)液中の該珪酸ソーダの含有濃度は SiO_2 と Na_2O の総量濃度であらわした場合、10~50重量%であり、好ましくは15~45重量%、特に好ましくは18~40重量%である。含有量が10重量%未満では、固結した後の土質の強度が低くて安定強化が図りにくく、含有量が50重量%を越えると、液自体の粘度が高すぎて土質浸透性に欠ける傾向にある。

【0018】(b)液における珪酸ソーダは、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が4.5を超えないものであり、好ましくは3.0~3.5である。通常、JIS K 1408に規定されている3号珪酸ソーダが好ましく挙げられ、その他、1号珪酸ソーダ、2号珪酸ソーダや4号珪酸ソーダ等であっても何等問題なく使用できる。

【0019】(b)液におけるコロイダルシリカとは、通称シリカゾルと呼ばれているもので、例えば前記した珪酸ソーダ水溶液を原料にして、イオン交換法、酸中和法、電気透析法、微細シリカ粉末の水分散法等で製造されるものが代表的である。その分散粒子径としては3~100nmのものがよく、より実用的には3~30nmのものが良い。コロイダルシリカは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が20~250であり、好ましくは20~130、より好ましくは20~80である。モル比が20未満では密度と分子量の大きい独立分散シロキサンゾル粒子が得られにくく、250を越えると一次分散粒子径が100nmを超えるため、それ自体の液安定性に欠けると同時に、得られる土質注入改良剤組成物が懸濁溶液型に近似した挙動を示す結果となり、軟弱土質への均一浸透性に欠ける。

【0020】前記(b)液の珪酸ソーダとコロイダルシリカとを含有する混合水溶液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比は3~50であり、好ましくは3~35、より好ましくは3~30である。また、有効成分である SiO_2 と Na_2O の総量は混合水溶液中で10~50重量%であり、好ましくは15~45重量%、最も好ましくは18~40重量%がホモゲル強度が高くて経済的でありかつ作業性が良い。両成分の総含有量が10重量%未満である時は、固結した後の土質の強度が低く安定強化が図りにくく、含有量が50重量%を越えると液自体の粘度が高すぎて土質浸透性に欠けるかまたは溶液自体の安定性が欠ける傾向にある。主剤を前記(b)とする事により、固結後の土質強度を一層向上させる事やゲルタイムを安定かつ任意に調整する事ができる。

【0021】また主剤液中には、事前に重炭酸アルカリ有機化合物またはアルカリ性金属塩類を加えてその水溶液pHを11以上とすることは好ましい。その理由は、主剤液のpHを11未満とした場合、液は不安定となり、数十分以内にはゲル化して使用出来ない状態となるからである。pHが11以上である場合は少なくとも調製後数時間は溶液状態を確保できると共に、硬化剤液との混合時には気温によるゲルタイムの変動が低い土質注入改良剤となる。重炭酸アルカリ有機化合物としては炭酸グアニジンや炭酸コリン等が挙げられる。アルカリ金属塩類としては例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等が挙げられる。

【0022】本発明の主剤液には前記した様に(a)または(b)含有の水溶液をその基本とするが、経済的に見て好ましくは(a)単独、より好ましくはモル比SiO₂/Na₂Oが3.0~3.5の珪酸ソーダ(3号珪酸ソーダ)水溶液とすることが良い。

【0023】本発明の主剤液では、一般的に以下の説明に於ける硬化剤液調製との関係で必要に応じ、尿素及びまたは尿素化合物を薬液の総量200リットル当り0.1~10kg、好ましくは0.5~7kg、より好ましくは1~5kgとなるような量含有させてなる水溶液がより好ましい例としてあげられる。以下記載の硬化剤中に尿素または尿素化合物が全く含有されていない液を組合せて1液化する場合等では、前記(a)または(b)に事前に尿素または尿素化合物の所定量をあらかじめまたは使用直前に溶解させて使用することが出来る。また前記主剤と以下の硬化剤とを混合して後、直ちに尿素及びまたは尿素化合物の必要量を後添加または追加増量して本発明の土質注入改良剤を得る方法なども好ましく本発明に包含される。

【0024】次に、本発明の硬化剤液について以下に述べる。本発明の硬化剤液とは、該硬化剤と主剤とを所定の割合で混合したときに、主剤中のNa₂Oの20~50モル%相当分を中和することが出来る量のリン酸(c)と、5~30モル%相当分を中和することが出来る量のグリオキザール(d)とからなる水溶液で、必要に応じて後述の尿素または尿素化合物(e)を、薬液総量200リットル当り0.1~10kg、好ましくは0.5~7kg、より好ましくは1~5kgになるような量含有させることができる。より好ましい硬化剤液としては、主剤液中のNa₂Oの25~40モル%相当分を中和することが出来る量のリン酸(c)と、主剤液中のNa₂Oの10~25モル%相当分を中和することが出来る量のグリオキザール(d)と、尿素(e)を薬液総量200リットル当り1~5kgとなるような量含有させてなる水溶液が挙げられる。

【0025】(c)のリン酸とは精製リン酸、粗リン酸等であ

り、特に限定はない。特に工業的に安価で人体に有害な元素が適宜除去されてなる粗リン酸溶液は、経済的かつゲル化特性から好ましく、三井東圧化学株式会社製品の商品名「スーパーG」が該当し、容易に入手可能であることから最も好ましい。

【0026】リン酸(c)は前記のように主剤液のNa₂Oの20~50モル%を中和出来る量を用いる。なお、このモル%は、リン酸1モルが主剤液のNa₂Oの1モルを中和するとみなして算出し、以下も同様である。20モル%相当分を中和する事が出来る量未満の使用では、一般に経済性に欠け、またゲルタイムが必要以上に長くなりすぎて地下水汚染が発生する危険性が高く、その他生成する珪酸ゲルの1軸圧縮強度特性が低くなる傾向にある。また50モル%相当分を中和する事が出来る量を越えて使用した場合は、ゲルタイムが短すぎて均等かつ高範囲への浸透固結が可能とならない傾向にあり、いわゆる長結型の1ショット注入方式が採用困難となる。

【0027】(c)のリン酸は、コスト的に優位とする等の目的で、土質の種類に応じてその酸分の1~50%相当分、好ましくは1~30%相当分をリン酸以外の無機酸で置き換えてもよい。無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、亜リン酸、炭酸等があげられ、硫酸が好ましい。この場合、リン酸との合計で、主剤液のNa₂Oの50モル%を中和出来る量を越えないようにする。ここで酸分とはアルカリを中和できる量の酸をいい、以下同様である。

【0028】(d)のグリオキザールは、公知の製造方法で得た物を適宜使用する事で良く、特に限定はない。例えば、アセトアルデヒドの硝酸酸化法で得られたグリオキザール水溶液や、エチレングリコールから1分子を脱水する方法等で得たグリオキザール水溶液等が代表的な例として挙げられる。通常40重量%前後のグリオキザール水溶液として市販されており、各種製造方法の違いにより、精製グリオキザール水溶液であっても、また蟻酸、酢酸、グリオキシル酸、蔞酸などの不純物をグリオキザール100に対して数重量%以内で含有している非精製グリオキザール水溶液であっても本発明のグリオキザール成分として使用できる。

【0029】また精製グリオキザールの40重量%前後の水溶液等は、しばしば長期溶液安定性確保の点から0.01~3重量%の極く少量の添加剤、例えば、グリセリン、エチレングリコール等の水溶性グルコール類、また特公昭57-45729等で公知の窒素または窒素とイオウとを環内に含む複素環式化合物等のグリオキザール液安定化助剤を含んでいる場合があるが、このようなグリオキザール水溶液であっても問題なく使用でき、特に制約はない。

【0030】グリオキザール自体は一般的にpH値が11以上の強アルカリ水溶液中で、カニツァロ反応(不均化反応)によってグリコール酸に徐々に変質する事が知

られている。したがって本発明の(d)のグリオキザールの使用割合は次のようにして算出する。即ち、1分子のグリオキザールが完全にカニツェロ反応で100%グリコール酸に改質したと仮定し、それにより生成したグリコール酸の1分子が Na_2O の1/2分子と結合するとし、この方法によって主剤液の Na_2O の5~30モル%相当を中和出来る量のグリオキザール(遊離グリコール酸換算)を算出する。5モル%相当分を中和する事が出来る量未満の使用では、一般にゲルタイムが不相当であり生成する珪酸ゲルの1軸圧縮強度特性が低くなる傾向にある。また30モル%相当分を中和する事が出来る量を越えてグリオキザールを使用した場合では、低温作業性が欠如すると同時に、ゲルタイムが一般に短くなり過ぎて均等かつ高範囲への浸透固結が可能とならない傾向にある。またいわゆる長結型の1ショット注入方式が採用困難となる。

【0031】また(d)のグリオキザールは、コスト的に優位とする等の目的で土質の種類に応じて、その遊離グリコール酸換算の酸分で表したときの1~100%相当分、好ましくは1~50%相当分を、アルカリ領域で加水分解反応によって遊離酸を放出する事が出来るグリオキザール以外の水溶性有機単量体で代替させてもよい。この場合、グリオキザールとの合計で主剤液の Na_2O の30モル%を中和出来る量を越えないようにする。水溶性有機単量体としては、例えばエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテートで代表されるグリコール2酢酸エステル類、 γ -ブチロラクトンで代表される環状ラクタム類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートで代表されるアルキレンカーボネート類等がそれぞれ挙げられる。

【0032】また本発明の硬化剤にはゲルタイムの温度依存性をより一層軽減する目的も併せて達成するために、主剤液中の Na_2O の0.01~5モル%相当分を中和できる量の水溶性有機脂肪酸を更に併用してもよい。水溶性有機脂肪酸としては、例えば蟻酸、酢酸、グリコール酸、グリオキシル酸、乳酸、リンゴ酸、イタコン酸、コハク酸、フィチン酸等が挙げられる。

【0033】本発明の土質注入改良剤液中には、尿素及びまたは尿素化合物(e)を薬液総量200リットル当たり0.1~10kgを含有させることが重要である。これにより、冬場5℃±4℃の低温下で1ショット注入液の経時溶液安定性が確保される。

【0034】一般に、特開昭51-4815号等ですでに明らかになっている土質注入改良剤、すなわち、3号水ガラス(前記(a)の一種)と燐酸(c)とグリオキザール(d)からなる1液型土質注入改良剤は、冬場の1液化注入現場に於いて白濁化とゲルタイム不安定化が重要な問題となっていることはすでに述べてきたとおりである。それらの現場に於ける課題を解決する目的で、本発明の土質注入改良剤の液安定化助剤成分として尿素ま

たは尿素化合物(e)は欠くことが出来ない成分である。その尿素または尿素化合物の液安定性機能がどの様に働いているかの理由はまだ十分明確になっていないが、推定されるその一つとしては包接錯化合物の形成によるものと考えられる。

【0035】本発明の尿素化合物は、水溶性の性質及び各種の水溶性アダクト体(錯体)を形成するものであれば特に限定はなく、例えば尿素1モルに対しホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類を1~3モル付加反応させて得られる水溶性のアルデヒド類付加反応生成物が挙げられ、なかでも入手容易なモノメチロール尿素やジメチロール尿素が好ましい例として挙げられる。またさらに尿素化合物の別の例としてはモノメチル尿素、ジメチル尿素、モノメチル尿素、ジエチル尿素、メチルエチル尿素、モノプロピル尿素、ジプロピル尿素、モノブチル尿素、ジブチル尿素、モノシクロヘキシル尿素、ジシクロヘキシル尿素等のモノまたはジ置換アルキル尿素類、モノフェニル尿素、ジフェニル尿素等のアリール置換尿素類が挙げられる。

【0036】またその他に尿素化合物としてチオ尿素化合物が挙げられ、そのチオ尿素化合物としては、水溶性の性質及び各種の水溶性アダクト体(錯体)を形成するものであれば特に限定は無く、例えばチオ尿素やチオ尿素1モルに対しホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類を1~3モル付加反応させて得た水溶性のアルデヒド類付加反応生成物等が挙げられ、なかでも入手容易なモノメチロールチオ尿素やジメチロールチオ尿素やチオ尿素が好ましい例として挙げられる。またさらにチオ尿素化合物のその他の例としてはモノメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、モノメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、メチルエチルチオ尿素、モノプロピルチオ尿素、ジプロピルチオ尿素、モノブチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、モノシクロヘキシルチオ尿素、ジシクロヘキシルチオ尿素等のモノまたはジ置換アルキルチオ尿素類、モノフェニルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、アリール置換チオ尿素類等が挙げられる。これらの中で、冷水に対する相溶性の高い尿素、モノメチロール尿素またジメチロール尿素が特に好ましい。

【0037】尿素または尿素化合物(e)の量は土質注入改良剤総量200リットル当たり0.1~10kg、好ましくは0.5~7kg、より好ましくは1~5kgである。0.1kg未満では冬場の薬液安定性が確保されない。10kgを越えて使用した場合は顕著な効果がそれ以上引出せず、また尿素化合物はアルカリ性物質であるため必要量以上の使用はゲルタイムの著しい遅延をきたし、その分実質的な酸成分の増量を余儀なくされ、不経済となる。

【0038】本発明ではこれら尿素または尿素化合物に

加えて、糖、アルカリ土類金属塩、ヘキサメタリン酸アルカリ金属塩または蛋白質を併用しても良く、これらは尿素または尿素化合物と同様に薬液安定化剤として作用する。

【0039】糖としては、単糖類、二糖類、三糖類、多糖類等が挙げられる。単糖類としては特に限定するものではないが、例えば、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンニトール、ソルビトール、イノシトール等が挙げられ、グルコース、ガラクトース、ソルビトールが好ましい。二糖類としては特に限定するものではないが、例えば、ラクトース、マルトース、スクロース等がある。多糖類としては特に限定するものではないが、例えば、デキストラン、デキストリン、シクロデキストリン、アミロース、キサンタンガム、プルラン、マルニトール等が挙げられ、好ましくはデキストリン、シクロデキストリンまたはアミロースである。また糖として一般的な、砂糖、ショ糖、ブドウ糖、果糖、麦芽糖、乳糖、蜂蜜糖等の天然糖類、異性化糖、デンブ糖、精製ブドウ糖、マンニトール、酸化糖、オリゴ糖等の改質糖類、その他デンブや水溶性セルロース化合物等なども好ましく使用できる。これらの中で特に好ましくはD-ソルビトール、グルコースまたはデキストリンである。

【0040】アルカリ土類金属塩としては、例えばマグネシウム塩や第2鉄塩が挙げられる。マグネシウム塩とは、例えば塩化マグネシウム、リン酸水素マグネシウム塩、オキシカルボン酸マグネシウム塩、炭素数1~4の脂肪酸カルボン酸マグネシウム塩、炭素数1~4の脂肪酸ジカルボン酸マグネシウム塩などである。好ましくは塩化マグネシウム、オキシカルボン酸マグネシウム塩、炭素数1~4の脂肪酸カルボン酸マグネシウム塩である。オキシカルボン酸マグネシウム塩には、例えば乳酸マグネシウム塩、グリコール酸マグネシウム塩、グリオキシル酸マグネシウム塩、リンゴ酸マグネシウム塩等がある。また炭素数1~4の脂肪酸カルボン酸マグネシウム塩には、例えば蟻酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、ブタン酸マグネシウム等が挙げられる。また炭素数1~4の脂肪酸ジカルボン酸マグネシウム塩とは、琥珀酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウム等がある。

【0041】第2鉄塩としては、例えば塩化第2鉄、オキシカルボン酸第2鉄塩、炭素数1~4の脂肪酸カルボン酸第2鉄塩、炭素数1~4の脂肪酸ジカルボン酸第2鉄塩があげられる。オキシカルボン酸第2鉄塩としては、例えば乳酸第2鉄塩、グリコール酸第2鉄塩、グリオキシル酸第2鉄塩、リンゴ酸第2鉄塩等が挙げられる。また炭素数1~4の脂肪酸カルボン酸第2鉄塩としては、例えば蟻酸第2鉄、酢酸第2鉄、プロピオン酸第2鉄、ブタン酸第2鉄が挙げられ、また炭素数1~4の脂肪酸ジカルボン酸第2鉄塩とは、琥珀酸第2鉄、蔞酸

第2鉄、アジピン酸第2鉄等が挙げられる。ヘキサメタリン酸アルカリ金属塩には重合度6~50のヘキサメタリン酸ナトリウムやヘキサメタリン酸カリウムがある。

【0042】本発明の土質注入改良剤の調製方法としては、例えば、注入開始前の数分前に主剤、硬化剤のいずれか一方ないし両方に尿素または尿素化合物を溶解させて後、該主剤と該硬化剤とを混合均一化させて1液とする調製方法がある。また、主剤と硬化剤とを混合直後に必要量の尿素または尿素化合物を後添加溶解させて1液とする調製方法がある。また、主剤、硬化剤のいずれか一方ないし両方に尿素または尿素化合物の必要量の一部を溶解させて後、該主剤と硬化剤とを混合均一化させた1液に、残りの同種または別種の尿素または尿素化合物を追加溶解させる調製方法などがある。

【0043】本発明の土質注入改良剤を調製する際に使用される水は、例えば、河川水、湖水、湧水、地下水、水道水、海水、蒸留水、イオン交換水、氷水、雪水、雨水などであって良く、特に限定はない。

【0044】本発明の土質注入改良剤は、主剤液と硬化剤液とを容積比で1:0.9~0.9:1、好ましくは1:1により近似させて混合することが重要である。その結果、冬場の現場での液安定性が確保された、実用性のあるホモゲル強度を呈する、経時安定性と一定したゲル化挙動とを示す組成物となる。

【0045】上記の土質注入改良剤を用いる本発明の土質安定化方法としては、ゲルタイムに応じて両者を混合し、1液1系統式で地盤注入固結させるいわゆる1ショット方式、2液1系統式で地盤注入固結させるいわゆる1.5ショット方式、2液2系統式で地盤注入固結させるいわゆる2ショット方式で行う方法が挙げられる。特に本発明の土質注入改良剤の特徴を生かした経済的な方法としては、1ショット方式が好適である。本発明の土質注入改良剤は、現場の1ショット配合注入装置の稼働時のゲル化前の溶液安定性と安定したゲル化特性が確保される他、極めて顕著な止水性能、強固な実用性の高い地盤強度確保がされる等の特徴も有する。

【0046】本発明の作用について以下に考察するが、仮に以下の推定が事実と異なっていたとしても本発明に何等影響を及ぼすものではない。後述の比較例1で生成した沈殿を口紙で口過分別した後、メタノール水1:1の混合液にて水洗浄して精製沈殿物を得た。この沈殿物に関してはNa元素の含有量として15.3%、Si元素含有量が5.2%、P元素含有量が7.22%、結晶水として50~52%と定量分析された。この結果と赤外吸収スペクトルの測定結果より、第2リン酸ナトリウム12水塩と第3リン酸ナトリウム12水塩及び少量の水ガラスゲルを内包する複塩結晶構造体である可能性がきわめて高いと考えられた。おおよそ第2リン酸ナトリウム12水塩として55~65%、第3リン酸ナトリウム12水塩として15%前後、水ガラス珪酸水和物として5~

15%の複塩沈殿と推定された。

【0047】一方、燐酸の中和曲線は第1変曲点がpH値で4～6にあり、第2変曲点がpH値で9～10に在ることが知られている。その事と、後述の実施例2または比較例1のおおの土質注入改良剤の溶液pH値は概略10.8と言う事が出来、したがって各液中には燐酸の使用量に応じた第2燐酸ナトリウム・12水塩ないし少割合の第3燐酸ナトリウム・12水塩の生成が理論付けされる。

【0048】日本化学会発行編者、昭和59年6月25日発行の化学便覧基礎編・改定3版のII-173に、第2燐酸ナトリウム・12水和物の水100gに対する飽和溶解度が記載されており、その値は0℃で1.58g、10℃で3.48g、20℃で7.15gとされる。すなわち、該第2燐酸塩は0℃で0.04モル/Lが飽和濃度と算出でき、5℃では0.06モル/L、10℃では0.09モル/Lが飽和濃度であることが判る。

【0049】ところで後述の実施例2、比較例1ではその燐酸の使用量から、100%の確率で該第2燐酸塩水和物が生成すると仮定するとおおよそ0.18モル/L(5℃)の存在濃度と算出され、前記公知の値の3倍に相当し、かなりの過飽和系である事が判る。また50%の確率で該第2燐酸塩水和物が生成すると仮定するとおおよそ0.09モル/L(5℃)の存在濃度と算出され、前記公知の値の1.5倍に相当し、やはり過飽和系が成立している事が判る。これらの計算結果と沈殿物の成分の特定結果とを合せると、特開昭51-4815号に開示された土質安定化処方に於ける冬場の液安定性の問題がきわめて明瞭になる。

【0050】本発明の土質注入改良剤は、この問題の原因と考えられる燐酸ナトリウム塩複塩結晶の析出を何等かの作用効果で抑制しており、結果として、低温下の該薬液の過飽和状態をゲル化するまでの時間内安定化していることが明らかである。その理由はまだ十分明らかではないが、尿素または尿素化合物の存在により、難溶解性燐酸塩類が液中で包接ミセルに準じた形態を形成することによる効果と予想される。

【0051】一方、後述の比較例1～5の土質注入改良剤では過飽和系が加えられた攪拌刺激で崩れ、微細な結晶核の生成と共に経時で肥大化し、ついには過飽和分の結晶を大量に系中に析出させていると判断出来る。この様にしてみると本発明の土質注入改良剤は理由は不明だが、きわめてあきらかに比較例と低温安定性およびその硬化挙動には差が認められ、尿素または尿素化合物が必須な成分であることが明らかである。

【0052】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれらによって限定されない。また、%、部とは特記する以外はそれぞれ重量%、重量部を意味す

る。また、以下の記載・表中のLの記号は容積単位でリットルの意味で使用する。また各例に於ける土質安定化剤の評価は、次の方法で行なった。

【0053】[ゲルタイム測定方法]主剤液と硬化剤液とを混合均一化した時間を基点とし、調製された混合液の静置状態から90度傾斜させた時に流動性が失われて流出しなくなるまでの時点までの経過時間で計測して表示した。

【0054】[低温作業・液安定性試験方法]内容量200mlの円筒形ビーカーを2ケ用意し、5℃に調整された恒温水槽中にセットし、その内の1ケに半径2.5cmのタービン型またはスクリュウ型攪拌棒をビーカー内の液を連続攪拌できる位置にセットする。もうひとつのビーカーは静置するのみの条件で使用する。セット完了後、予め3℃にそれぞれ調温した主剤と硬化剤の各液をすばやく混合して後、その150mlづつを各ビーカー中に注いで、一方は連続攪拌下に、もう一方は無刺激下で放置した。

【0055】攪拌は線速度で60m/秒速の剪断抵抗を連続的に加える条件下を選定した。前記方法でゲル化するまでの時間と系の状態を観察し、低温作業性を判断した。攪拌下したビーカー内でゲル化せず、系内が著しく白濁した場合を×の記号で表示し、極く少量の析出が見られるものの静置ビーカー内液とほぼ同様なゲル化が観察された場合を○の記号で、全く正常なゲル化挙動をその2つのビーカー試験で得た場合を◎の記号で表示した。

【0056】[地盤注入簡易試験]前記の低温作業液安定性試験と同様にして調製した10以上経過後のゲル化前の土質安定化剤液を採り、150メッシュのステンレス製口布でその液を口過する方法で、注入管先端部の注入ノズル詰める問題が発生しないかの判定をおこなった。口布に沈殿が残る場合はノズルを詰めやすいと判定し、記号×と表示した。全く口布に沈殿が認められない場合をノズルを詰めないとして記号○で表示した。

【0057】[圧縮強度]成分を均一に混合してなる土質安定化剤をゲル化前に50mmφ×100mmHの型枠に注ぎ込み、ゲル化させて、そのまま水分の気散を防止して一定期間養生させて後、脱型し、アームスラー型強度試験機を用いてホモゲルの一軸圧縮強度を測定した。

【0058】調製例1

[実施例の主剤a-1液]JIS3号珪酸ソーダ原液(SiO₂分濃度29.8重量%、Na₂O分濃度9.15重量%、SiO₂/Na₂Oモル比が3.16)の1Lと水道水1Lとを混合してSiO₂/Na₂Oモル比が3.16、SiO₂とNa₂O分の総量が22.77%(5.35%のNa₂O含有量、17.42%のSiO₂含有量)の番号(a-1)の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0059】調製例2

〔実施例の主剤a-2液〕JIS3号珪酸ソーダ原液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度9.15重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16）の1.4Lと水道水0.6Lとを混合して $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が30.53%（7.02%の Na_2O 含有量）の番号（a-2）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0060】調製例3

〔実施例の主剤a-3液〕市販2号珪酸ソーダ原液（ SiO_2 分濃度35.90重量%、 Na_2O 分濃度14.05重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.50）の1.5Lと水道水0.5Lとを混合して $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が2.50、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が41.38%（11.64%の Na_2O 含有量、29.74%の SiO_2 含有量）の番号（a-3）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0061】調製例4

〔実施例の主剤b-1液〕JIS3号珪酸ソーダ原液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度9.15重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16）の1Lと表1の番号（S-1）で示されたS-1コロイダルシリカ溶液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度0.55重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が52.5、粒子径が12nm、比重1.23）の0.2Lと水道水0.8Lとを混合して、該混合液中の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が4.33、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が27.61%（5.32%の Na_2O 含有量）の番号（b-1）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0062】調製例5

〔実施例の主剤b-2液〕市販4号珪酸ソーダ原液（ SiO_2 分濃度24.55重量%、 Na_2O 分濃度6.67重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.57）の1Lと表1の番号（S-1）で示されたS-1コロイダルシリ

カ溶液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度0.55重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が52.5、粒子径が12nm、比重1.23）の0.2Lと市水0.8Lとを混合して、該混合液中の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が11.5、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が20.4%（3.7%の Na_2O 含有量）の番号（b-2）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0063】調製例6

〔実施例の主剤a-4液〕JIS3号珪酸ソーダ原液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度9.15重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16）の1.2Lと水道水0.8Lとを混合して $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が23.37%（5.49%の Na_2O 含有量）の番号（a-4）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。表1に前記実施例の主剤液（a-1）～（a-4）、（b-1）～（b-2）の各組成を纏めて表示した。

【0064】比較調製例1

〔比較例の主剤液a1〕JIS3号珪酸ソーダ溶液（ SiO_2 分濃度29.8重量%、 Na_2O 分濃度9.15重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16）の0.2Lと水道水1.8Lとを混合して $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が3.16、 SiO_2 と Na_2O 分の総量が5.27%（1.24%の Na_2O 含有量、4.03%の SiO_2 含有量）の番号（a1）の珪酸ソーダ水溶液2Lとした。

【0065】比較調製例2

〔比較例の主剤液b1〕S-2コロイダルシリカ溶液（ SiO_2 分濃度49.9重量%、 Na_2O 分濃度0.71重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が70.3、粒子径が15nm、比重1.34）そのものをあてた。表2に前記比較例の主剤液（a1）、（b1）の各組成を纏めて表示した。

【0066】

【表1】

表1 実施例の主剤液組成表

A液番号		a-1	a-2	a-3	b-1	b-2	a-4
組成	2号珪酸ソーダ*	—	—	1.5L	—	—	—
	3号珪酸ソーダ*	1 L	1.4L	—	1.0L	—	1.2L
	4号珪酸ソーダ*	—	—	—	—	1 L	—
	S-1珪酸ソーダシリカ	—	—	—	0.2L	0.2L	—
	水道水	1 L	0.6L	0.5L	0.8L	0.8L	0.8L
合 計(L)		2 L	2 L	2 L	2 L	2 L	2 L
SiO ₂ /Na ₂ Oモル比		3.16	3.16	2.50	4.33	11.5	3.16
SiO ₂ +Na ₂ O濃度		22.77	30.53	41.38	27.61	20.4	23.37
Na ₂ O濃度 %		5.35	7.02	11.64	5.32	3.70	5.49
比 重(20℃)		1.205	1.286	1.457	1.225	1.158	1.246
Na ₂ Oモル当量/L		1.040	1.456	2.735	1.051	0.691	1.103

【0067】

【表2】

表2 比較例の主剤液組成表

A液番号		a 1	a 2	b 1
組成	3号珪酸ソーダ*	0.2L	—	—
	S-1珪酸ソーダシリカ	—	—	2 L
	水道水	1.8L	—	—
合 計(L)		2 L	2 L	2 L
SiO ₂ /Na ₂ Oモル比		3.16	2.50	70.3
SiO ₂ +Na ₂ O濃度		5.27	49.95	50.61
Na ₂ O濃度 %		1.24	14.05	0.71
比 重(20℃)		1.041	1.611	1.340
Na ₂ Oモル当量/L		0.208	3.651	0.153

【0068】実施例1

主剤として表1記載の(a-1)溶液を選択しその100mlと、74%粗リン酸の3mlと40%グリオキザールの3.3mlと更に尿素の1部(1kg/薬液総量200L当り)および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、リン酸分で35.5%、グリオキザールで14%と算

出される。混合2分後の液温度は5℃を示した。

【0069】低温作業・液安定性試験の結果、静置法及び連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムが28～29分で正常ゲル化し、沈殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した、攪拌法/20分経過後の5℃液を用いて行なった、簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0070】なお、室温20℃のゲルタイムは静置法でおおよそ23～24分であった。またその固結したホモゲルの1軸圧縮強度は5日室温養生品で0.36kgf/cm²でゲル収縮率が8.2%と測定された。また本土質安定化剤を豊浦標準砂に隙間充填率97%となる様に砂と配合して固結させたサンドゲルの5日室温養生ゲルの1軸圧縮強度は、4kgf/cm²と高強度を示した。

【0071】実施例2

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlと、75%精製リン酸の3mlと40%グリオキザールの5mlと尿素の2部(2kg/薬液総量200L当り)と無水酢酸の0.05部および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、リン酸分で24.1%、グリオキザールで15.6%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示し、混合溶液の初期pH値は10.9であった。

【0072】低温作業・液安定性試験の結果、連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムが53分45秒で正常ゲル化し、沈殿生成は全く観察されなかった。従って

該低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した本薬液は、攪拌法／40分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0073】なお、本薬液の液温20℃のゲルタイムは静置法で35分28秒であった。またそのホモゲルの1軸圧縮強度は5日室温養生品で1.5kgf/cm²と測定された。また本土質注入改良剤を豊浦標準砂に隙間充填率97%となる様に砂と配合して固結させたサンドゲルの5日室温養生ゲルの1軸圧縮強度は、6kgf/cm²と高強度を示した。

【0074】実施例3

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の3mlと40%グリオキザールの5mlとモノメチロール尿素の1部(1kg/薬剤総量200L当り)と乳酸0.08部および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で24.1%、グリオキザールで14.6%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示した。

【0075】低温作業・液安定性試験の結果、静置法のゲルタイムが34分20秒、連続攪拌法ではゲルタイムが37分28秒で、それぞれ正常ゲル化し、沈殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って本薬液を用いた現場低温下の液安定性試験の判定結果は◎と判明した。また上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した本薬液の攪拌法／25分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。なお、本薬液の液温20℃のゲルタイムは静置法でおおよそ32分であった。

【0076】実施例4

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の3.15mlと40%グリオキザールの5mlとジメチロール尿素2部(2kg/薬剤総量200L当り)及び残り水道水から成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で25.3%、グリオキザールで14.6%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示した。

【0077】低温作業・液安定性試験の結果、連続攪拌法でゲルタイムが25分台で正常ゲル化し、沈殿生成は全く観察されなかった。本薬液を使用し、上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した攪拌法／20分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。また本薬液の液温20℃のゲルタイムは静置法でおおよそ32～33分であり、そのホモゲルの1軸圧縮

強度は5日室温養生品で1.5kgf/cm²でゲル収縮率が18.2v o 1%と測定された。

【0078】実施例5

主剤として表1記載の(a-4)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の30mlと、あらかじめ蟻酸の0.1部と酢酸の0.1部とグリコール酸の0.2部とを包含する40%グリオキザールの40mlとチオ尿素の15部(1.5kg/薬剤総量200L当り)および残り1%海水が混合された水から成る硬化剤液約1Lから100mlを採取し、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で32.9%、グリオキザールで16.5%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示した。

【0079】低温作業・液安定性試験の結果、静置法及び連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムが21～23分で正常ゲル化し、沈殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。また、上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した攪拌法／18分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0080】実施例6

主剤として表1記載の(b-1)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の3mlと34%グリオキザールの3mlと尿素の1.5部(1.5kg/薬剤総量200L当り)および残り水道水から成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で34.5%、グリオキザールで11.0%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示した。

【0081】低温作業・液安定性試験の結果、静置法及び連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムが26～27分で正常ゲル化し、沈殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した攪拌法／20分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0082】実施例7

主剤として表1記載の(b-2)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の2mlと40%グリオキザールの1.7mlとブドウ糖の0.5部と尿素の0.3部(0.3kg/薬剤総量200L当り)および残り水から成る硬化剤液100mlとを、それぞれ5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で35.2%、グリオキザールで10.9%と算出される。低温作業・液安定性試験の結果、静置法及び連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムがそれぞれ21分、25分で正常ゲル化し、沈

殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した攪拌法／18分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0083】実施例8

主剤として表1記載の(a-3)溶液を選択しその100mlと、75%精製磷酸の7.6mlと40%グリオキザールの7.35mlと乳酸マグネシウム3水塩の0.5部と尿素の3部(3kg/薬剤総量200L当り)および残りイオン交換水から成る硬化剤液の100mlとを採取し、それぞれ5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で34%、グリオキザールで24.5%と算出される。低温作業・液安定性試験の結果、静置法及び連続攪拌法で測定した本薬剤は、ゲルタイムが32分、35分でそれぞれ正常ゲル化し、沈殿生成はいずれも全く観察されなかった。従って低温作業・液安定性試験の判定結果は◎であった。上記低温作業・液安定性試験と同様にして調製した攪拌法／25分経過後の5℃液を用いて行なった簡易地盤注入試験の結果は○であり、低温現場作業性が確保されている事が判明した。

【0084】実施例9

実施例2に於いて使用した尿素に替えて、モノメチロール尿素にした以外は同様にして行なった結果は実施例2とほぼ同様な結果を得た。

【0085】実施例10

実施例2に於いて使用した無水酢酸に替えて、同モル当量のグリコール酸とした場合もほぼ実施例2と全く同様な結果を得た。

【0086】実施例11

実施例2に於いて使用した無水酢酸に替えて、同モル相当量のリンゴ酸とした場合の低温作業・液安定性試験は◎、簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0087】実施例12

実施例2に於いてグリオキザール量の50モル%分をエチレングリコールジアセテートに代替した以外は同様に行なった結果、連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0088】実施例13

実施例2に於いてグリオキザール量の50モル%分をγ-ブチロラクトンに代替した以外は同様に行なった結果、連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0089】実施例14

実施例2に於いてグリオキザール量の50モル%分をエチレンカーボネートに代替させて併用使用させた以外は

同様にして行なった結果、連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／10分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0090】実施例15

実施例2に於いてグリオキザール量の50モル%分をプロピレンカーボネートに代替した以外は同様に行なった結果、連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／10分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0091】実施例16

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlに尿素の1部(1kg/薬剤総量200L当り)を溶解させた主剤液と、一方、75%精製磷酸の3mlと40%グリオキザールの5mlと尿素の1部(1kg/薬剤総量200L当り)と無水酢酸の0.1部および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化しグラウト薬液を調製した。連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0092】実施例17

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlに尿素の2部(2kg/薬剤総量200L当り)を溶解させた主剤液と、一方、75%精製磷酸の3mlと40%グリオキザールの5mlと無水酢酸の0.1部および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化しグラウト薬液とした。連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0093】実施例18

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlを主剤液とし、一方、75%精製磷酸の3mlと40%グリオキザールの5mlと無水酢酸の0.1部および残り水道水とから成る硬化剤液100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化した。混合後直ちに尿素の2部(2kg/薬剤総量200L当り)を投入し均一に溶解させてグラウト薬液を調製した。連続攪拌法・低温作業・液安定性試験の結果は◎、連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果は○であった。

【0094】比較例1

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlと、74%粗磷酸の30mlと40%グリオキザールの52.5mlと酢酸の1部(3.3モル/硬化剤200L)および残り水道水とから成る硬化剤液の100mlとをそれぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、磷酸分で25.1%、グリオキザールで16.4%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示し、溶液のpH値は10.79を示した。

【0095】低温作業・液安定性試験の結果、静置法で測定したゲルタイムは18～19分で白濁せずに正常ゲル化した。一方、連続攪拌法で測定した場合には7～8分後に系中に微細結晶の析出が観察され始め、15～16分後には完全に系が白濁スラリー状となり、60分後に於いてもゲル化は全く観察されなかった。従って本薬液の低温作業・液安定性試験の判定結果は×であった。連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果も×であった。

【0096】比較例2

比較例1に於いて使用した無水酢酸に替えて、同モル当量のグリコール酸とした場合もほぼ比較例1と全く同様な結果を得た。

【0097】比較例3

比較例1に於いて使用した無水酢酸に替えて、同モル相当量のグリオキシル酸とした場合もほぼ比較例1と全く同様な結果を得た。低温作業・液安定性試験は×、簡易地盤注入試験の結果も×であった。

【0098】比較例4

比較例1に於いて使用した無水酢酸に替えて、同モル当量の蟻酸とした場合もほぼ比較例1と全く同様な結果を得た。

【0099】比較例5

主剤として表1記載の(a-2)溶液を選択しその100mlと、75%精製燐酸の3mlと40%グリオキザールの6mlおよび残り水道水とから成る硬化剤液の100mlとをそれぞれ3.5℃で混合均一化した。主剤中のアルカリ分の中和理論算出%は、各硬化剤成分毎に、燐酸分で約24%、グリオキザール分で約19%と算出される。混合2分後の液温度は5℃を示し、溶液のpH値は10.78を示した。低温作業・液安定性試験の結果、静置法で測定したゲルタイムは26～27分で白濁せずに正常ゲル化した。一方、連続攪拌法で測定した場合には5～6分後に、系中に微細結晶の析出が観察され始め、12～14分後には完全に系が白濁スラリー状となり、60分後に於いてもゲル化は全く観察されなかった。従って本薬液の低温作業・液安定性試験の判定結果は×であった。連続攪拌法／20分経過液で行なった簡易地盤注入試験の結果も×であった。

【0100】比較例6

主剤として表1記載の(a1)溶液を選択しその100mlと、74%粗燐酸の0.86mlと40%グリオキザールの0.7mlと尿素の1部(1kg/薬剤総量200L当り)および残り水道水とから成る硬化剤液の100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化して得たグラウト薬剤のホモゲル体は1軸圧縮強度が0.06kgf/cm²以下と弱く脆弱で土質安定化には適さない物であった。

【0101】比較例7

主剤として表1記載の(b1)溶液を選択しその100

mlと、74%粗燐酸の0.86mlと40%グリオキザールの0.7mlと尿素の1.5部(1.5kg/薬剤総量200L当り)および残り水道水とから成る硬化剤液の100mlとを、それぞれ3.5℃で混合均一化して得たホモゲルの1軸圧縮強度は0.05kgf/cm²程度と強度の弱いゲルしか生成しなかった。

【0102】実施例19

実施例2に於いて、使用した燐酸の20モル%分だけをその相当モル量の硫酸に代替した以外は全く同様にして得た土質注入改良剤の低温作業・液安定性試験の連続攪拌法による結果は◎であった。

【0103】実施例20

実施例2に於いて、使用した燐酸の50モル%分だけをその相当モル量の塩酸に代替して無機酸成分を併用使用した以外は全く同様にして得た土質注入改良剤の低温作業・液安定性試験の連続攪拌法による結果は◎であった。

【0104】実施例21

実施例1に記載の主剤と硬化剤の各液200リットルを1m³容量のタンクに注ぎ液温を5℃とした。ただし注入開始20分前に主剤液に対し硬化剤液を全量添加配合した。主剤液と硬化剤液との混合は添加後、スクリュウ型電動攪拌機で毎分30回転で連続とした。その土質安定化剤を混合2分後から、定量送液ポンプを介して、いわゆる1ショット方式にて、先端部に0.5mm直径のノズル孔を50ヶ有した長さ1mの直径2インチ単管からなる注入管から5℃雰囲気中の空気中に定量吐出させた。吐出量は18L/分とした。以上の試験の結果、実施例1の土質注入改良剤はスムーズかつ安定した現場注入作業が可能である事が確認された。

【0105】

【発明の効果】各実施例から、本発明の土質注入改良剤はその主要な解決すべき課題、すなわち、低温下での種々の刺激が加わった状態で取扱われる際の液挙動安定性を確保できることが明きらかである。本発明の土質注入改良剤が20～40分程度の長結型土質安定化剤の分類に入り、その薬液を用いた注入方式として経済的に最適なものが1ショットである事も実施例21で明らかである。また本発明の土質安定化薬剤は最終的に高強度な固結体を形成するとともに離漿の発生度合いも比較的低いレベルにある。本発明の土質安定化剤は夏冬に関係なく現場で安定して使用可能であり、各種の液刺激に対して過飽和安定性が長時間確保された新規な組成物である。

【0106】一方、比較例では、冬場の液刺激安定性に問題があり、燐酸-グリオキザールを基本硬化系とし更に酢酸、燐酸塩、カルシウム塩を併用しても本発明の課題を解決出来ない事が判明した。また本発明の土質注入改良剤は、軟弱地盤の強化安定化、地下水の止水機能に有効な土質安定化剤である。